

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B	13/02	Z	9152－4G	
B 0 1 D	53/22		9153－4D	
	53/26	Z	8014－4D	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L （全 5 頁）

(21)出願番号	特願平5－21370	(71)出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町 1 丁目12番32号
(22)出願日	平成 5 年(1993) 2 月 9 日	(72)発明者	二宮 康平 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社千葉研究所内
		(72)発明者	西村 章三 東京都品川区東品川 2 丁目 3 番11号U B Eビル 宇部興産株式会社内
		(72)発明者	武田 達志 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社千葉研究所内

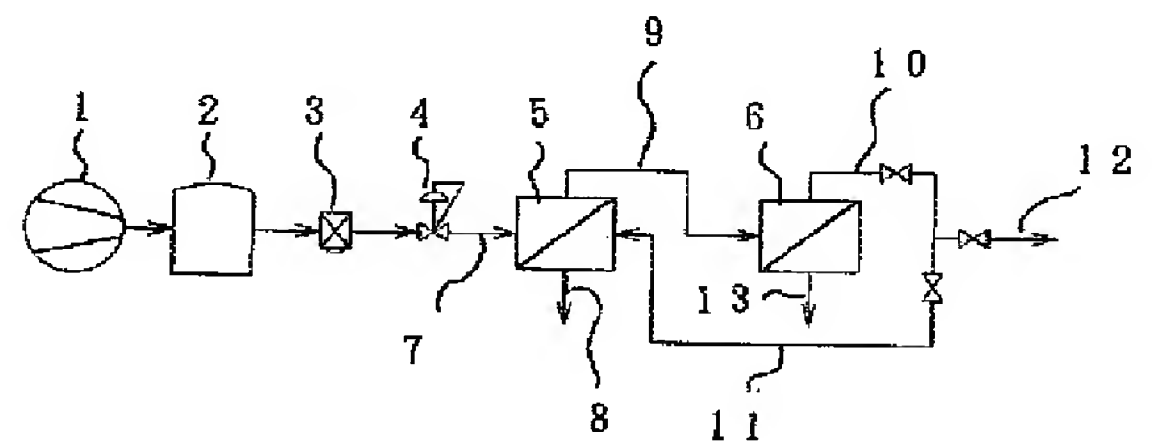
(54)【発明の名称】 酸素富化気体の製造法

(57)【要約】

【目的】本願発明は、中空糸分離膜を用いて空気等の少なくとも酸素、窒素及び水分を含有する気体から、乾燥した酸素富化気体を効率よく製造する方法に関する。

【構成】本願発明は、少なくとも酸素、窒素及び水分を含有する気体を分離膜モジュールを内蔵した脱湿装置に供給して気体中の水分を除去し、次いで分離膜モジュールを内蔵した酸素富化装置に供給して、透過側から乾燥した酸素富化気体を回収すると共に、未透過の窒素を含有する乾燥気体を前記脱湿装置での水分の除去に利用する。

第1図



【特許請求の範囲】

【請求項1】(1)少なくとも酸素、窒素及び水分を含有する気体を加圧し、これを中空糸膜の束からなる分離膜モジュールを内蔵する脱湿装置の中空糸膜の内側へ供給して該気体中の水分を選択的に該中空糸膜の外側へ透過させて水分を除去すると共に、該中空糸膜の内側に乾燥された気体を生成させて脱湿装置から乾燥気体を取り出すこと、

(2)前記乾燥気体を、酸素を選択的に透過する中空糸膜の束からなる分離膜モジュールを内蔵する酸素富化装置の中空糸膜の内側に供給して該気体中の酸素を該中空糸膜の外側へ透過させて該酸素富化装置から乾燥した酸素富化気体を回収すると共に、

(3)該中空糸膜の内側から得られる未透過の窒素を含有する乾燥気体を該酸素富化装置から回収し、その一部を前記脱湿装置の中空糸膜の外側へ供給して水分の除去を促進させることを特徴とする酸素富化気体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、中空糸分離膜を用いて空気等の少なくとも酸素、窒素及び水分を含有する気体から、乾燥した酸素富化気体を製造する方法に関するものである。

【0002】更に詳しくは、本願発明は、中空糸膜の束からなる分離膜モジュールを内蔵する脱湿装置で、少なくとも酸素、窒素及び水分を含有する原料気体中の水分を除去した後、乾燥気体を酸素を選択的に透過する中空糸膜の束からなる分離膜モジュールを内蔵する酸素富化装置に供給して酸素富化気体を回収すると共に、酸素富化装置から回収される未透過の窒素を含有する乾燥気体の一部を前記脱湿装置に供給し、原料気体中の水分の除去を促進させることによって、効率よく乾燥した酸素富化気体を製造する方法に関する。

【0003】

【従来の技術】酸素富化気体は、燃焼分野、医療分野、スポーツ・レジャー分野、化学工業分野、バイオ分野、電子工業分野等々において、その利用が拡大している。従来、中空糸膜及びその製造方法、分離膜モジュール等については既に多数知られている。また酸素を選択的に透過する中空糸膜の束からなる分離膜モジュールを内蔵する酸素富化装置及び酸素富化気体の製造方法についても、例えば特公昭62-14066号公報、特開平2-252609号公報等において提案されている。

【0004】しかしながら、酸素富化気体、例えば酸素富化空気を得るに際して予め原料空気が乾燥されていない場合、酸素富化装置から回収される酸素富化空気(製品)中の水分が多くなり、分離膜モジュールの膜面で水分が凝縮したり、配管途中で水分が凝縮したりする。また酸素富化燃焼をさせる場合は酸素富化空気中の水分はできるだけ少ない方が効果的である。それ故、酸素富化

装置に供給する原料空気は予め乾燥されたものであるのが好ましい。

【0005】一方気体中の水分を除去する方法の一つとして、例えば冷凍除湿機を用いて圧縮空気を5°C〜10°Cに冷却することによって空気中の水分を凝縮させ、乾燥空気を得ると共に、凝縮させた水分をドレンとして排出させる方法や、分離膜に水分を含有する加圧気体を供給すると水分が選択的に膜を透過するという性質を利用して、中空糸膜の束からなる分離膜モジュールを内蔵する脱湿装置を用いて原料空気を除湿する方法が、例えば特開平1-224028号公報、特開平1-224029号公報、特開昭54-15349号公報等で提案されている。

【0006】しかし、酸素富化装置に供給する原料空気の乾燥方法として、冷凍除湿機を用いる方法は、装置が大型化し、動力源を必要とするだけでなく、可動部があるために、騒音、振動が発生するという問題があり、さらには可動部が故障したり、連続動作時の寿命という点で問題がある。また冷凍除湿機の冷媒としては一般にフロンが使用されており、地球環境の面からも問題点を含んでいる。

【0007】また、前記中空糸膜の束からなる分離膜モジュールを内蔵する脱湿装置を用いて原料空気を除湿する方法は、冷凍除湿機を用いる方法の難点がなく、装置がコンパクトでメンテナンスも容易という大きな利点があるが、例えば特開平1-224028号公報に記載されているように、脱湿装置の乾燥能力を維持するために脱湿装置で乾燥した空気の一部を、原料空気の流動方向と反対方向に流動させて水蒸気のパージ(水分の排出)に使用している。この方法は乾燥空気の大気圧露点を下げるためには必要である。しかし、この方法と酸素富化装置とを組み合わせると酸素富化空気を製造した場合は、酸素富化装置に供給される乾燥空気を減少させることになり、酸素富化空気の収量が低下するという難点がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本願発明者等は、空気等の少なくとも酸素、窒素及び水分を含有する気体から、乾燥した酸素富化気体を効率よく製造することができ、前記の難点、特に分離膜を用いて脱湿と酸素富化を行った場合の難点をも改善することができる乾燥した酸素富化気体の製造法を開発することを目的として鋭意研究を行った結果、本願発明に到達した。

【0009】

【課題を解決するための手段】本願発明は、(1)少なくとも酸素、窒素及び水分を含有する気体を加圧し、これを中空糸膜の束からなる分離膜モジュールを内蔵する脱湿装置の中空糸膜の内側へ供給して該気体中の水分を選択的に該中空糸膜の外側へ透過させて水分を除去すると共に、該中空糸膜の内側に乾燥された気体を生成させ

て脱湿装置から乾燥気体を取り出すこと、(2)前記乾燥気体を、酸素を選択的に透過する中空糸膜の束からなる分離膜モジュールを内蔵する酸素富化装置の中空糸膜の内側に供給して該気体中の酸素を該中空糸膜の外側へ透過させて該酸素富化装置から乾燥した酸素富化気体を回収すると共に、(3)該中空糸膜の内側から得られる未透過の窒素を含有する乾燥気体を該酸素富化装置から回収し、その一部を前記脱湿装置の中空糸膜の外側へ供給して水分の除去を促進させることを特徴とする酸素富化気体の製造法に関する。

【0010】本願発明の酸素富化気体の製造法について、図面を参照にして水分(水蒸気)を含有する空気から乾燥した酸素富化空気を製造する場合を例にとって詳細に説明する。しかし、本願発明は空気からの酸素富化空気の製造に限定されることなく、少なくとも酸素、窒素及び水分を含有する気体から酸素富化気体を製造するいずれの場合も本願発明の範囲に包含される。

【0011】第1図は、本願発明の酸素富化気体の製造法を実施するための工程を例示する概略図である。水分(水蒸気)を含有する原料空気は小型の加圧機(コンプレッサ)1に供給されて、約2~30Kg/cm²に加圧され、タンク2に貯蔵される。タンク2に貯蔵された加圧空気は、エアフィルタ3を経て、減圧弁4で圧力調整され、ライン7を経て、中空糸膜の束からなる分離膜モジュールを内蔵する脱湿装置5の中空糸膜の内側(孔中)に供給される。

【0012】中空糸膜の束からなる分離膜モジュールを内蔵する脱湿装置5としては、水蒸気と空気とのガス透過速度の比($P'_{H_2O}/P'_{\text{空気}}$)が500以上、好ましくは1000以上の分離膜モジュールを内蔵したものが好適である。このガス透過速度の比が小さすぎると後記酸素富化装置6から得られる酸素の収量、酸素濃度等が低下したりする。

【0013】脱湿装置5の構成としては、中空糸膜を適当な長さに切断して多数(100~100000本)束ねて形成させた中空糸膜束が、その両端の中空(孔)が塞がらない様に両端をエポキシ樹脂の如き樹脂で一体的に固着されている分離膜モジュールを、原料気体供給口、乾燥気体排出口、パージ気体供給口、パージ気体排出口を有する容器に収納した脱湿装置、例えば特開平1-224028号公報、特開昭54-15349号公報等に記載された脱湿装置を使用することができる。この場合、原料空気は、原料気体供給口から分離膜モジュールの一方の中空糸膜の内側、即ち中空(孔)に入り、中空を流動して通過する間に水分が中空糸膜の外側へ透過して、未透過の空気は乾燥されてもう一方側の中空(孔)を通過して乾燥気体排出口から取り出される。

【0014】中空糸膜としては、水蒸気(水分)を選択的に透過する性能のものであれば特に制限はなく、例えばポリイミド系、ポリアミド系、ポリエステル系、セル

ロース系、ポリスルホン系、ポリオレフィン系等の高分子系の中空糸膜のなかから適宜選択して使用される。また中空糸膜、分離膜モジュール等はそれ自体従来公知の方法で容易に製造することができ、また中空糸膜は多孔質膜でも、膜の表面に緻密な層(スキン層)を有する非対称性膜でもよい。

【0015】脱湿装置5の中空糸膜の内側に供給された原料空気は、前記のように中空を流動して通過し、その間に原料空気中の水分が中空糸膜の外側に透過して原料空気から除去される。供給にあたっては、中空糸膜の長さ方向の流速が0.05m/sec以上、好ましくは0.1m/sec以上が適当であり、また中空糸膜との接触時間が0.5秒~60秒、好ましくは2秒~40秒の範囲にするのが適当である。

【0016】脱湿装置5で中空糸膜の外側に透過した水分は、中空糸膜の乾燥能力を維持するために、また乾燥空気の大気圧露点を下げるために、後記する酸素富化装置6から回収されて系外に排出される乾燥した窒素富化空気の一部をライン11から供給し、原料空気の流動方向と反対方向に流動させて、脱湿装置5のライン8を経て系外に排出される。本願発明においては、従来公知の例えば特開平1-224028号公報に記載の原料空気の脱湿方法のように、中空糸膜の外側に透過した水分を除去するのに脱湿装置で乾燥した空気を使用せずに、後記する酸素富化装置6から回収され、系外に排出される乾燥した窒素富化空気の一部を使用するので、酸素富化装置6に供給される乾燥空気を減少させることがなく、酸素富化空気の収量も低下しないという顕著な効果を達成することができる。

【0017】中空糸の内側を通過して乾燥された空気は、次いで脱湿装置5から取り出され、ライン9を経て、酸素を選択的に透過する中空糸膜の束からなる分離膜モジュールを内蔵する酸素富化装置6の中空糸膜の内側(孔中)に供給される。供給する際の空気圧は必要に応じて適宜調整し、1~7Kg/cm²程度にするのが適当である。

【0018】本願発明において、酸素富化装置6は、少なくとも乾燥された空気を供給するための供給口、未透過の乾燥した窒素富化空気を回収・排出させるための排出口及び中空糸膜を透過した乾燥酸素富化空気を回収するための排出口を備えた容器に、酸素を選択的に透過する中空糸膜の束からなる分離膜モジュールが内蔵されているものが使用される。このような酸素富化装置6は、例えば特開平2-252609号公報にも記載されている。

【0019】酸素富化装置6の分離膜モジュールに使用される中空糸膜としては、酸素を選択的に透過する性能を有するものであれば、多孔質膜でも、非対称性膜でも特に制限されないが、酸素ガスと窒素ガスとの透過速度の比(P'_{O_2}/P'_{N_2})が3.0~15、好ましく

は4.0～10のものが好適である。中空糸膜の材質としては、例えばポリイミド系、ポリアミド系、ポリエステル系、セルロース系、ポリスルホン系、ポリオレフィン系等の高分子系のものが使用されるが、中空糸膜としては透過速度の比が大きい芳香族ポリイミド製の非対称性膜が好適に使用される。

【0020】酸素富化装置6の供給口から分離膜モジュールの中空糸膜の内側（孔中）に供給された乾燥空気は、中空を流動して通過し、その間に乾燥空気中の酸素が中空糸膜の外側に透過して酸素富化装置6の排出口からライン13を経て例えば吸引ポンプ等の吸引手段によって系外に回収される。

【0021】一方、中空糸膜を透過しなかった未透過の乾燥した窒素富化空気は、酸素富化装置6の排出口からライン10を経て回収され、その一部がライン11を経て脱湿装置5の分離膜モジュールの中空糸膜の外側、換言すると透過側へ供給される。中空糸膜の外側へ供給された窒素富化空気は、脱湿装置5の分離膜モジュールの中空糸膜を透過した原料空気中の水分のパージに有効利用され、系外への水分の除去を促進させる。なお残部の窒素富化空気は、ライン12を経て系外に排出される。本願発明において、脱湿装置5及び酸素富化装置6は、それぞれ複数（多段）で用いてもよい。次に実施例及び比較例を示し、本願発明を説明する。

【0022】

【実施例】

実施例1

第1図の工程に従って、膜厚 $60\mu\text{m}$ 、外径 $400\mu\text{m}$ 及び長さ 75cm の芳香族ポリイミドの非対称性の中空糸膜を束ねた中空糸膜束からなる分離膜モジュール（有効膜面積 15.2m^2 、水蒸気の空気に対するガス透過速度の比1000）を内蔵した脱湿装置5と、膜厚 $60\mu\text{m}$ 、外径 $400\mu\text{m}$ 及び長さ 150cm の芳香族ポリイミドの非対称性の中空糸膜を束ねた中空糸膜束からなる分離膜モジュール（有効膜面積 35m^2 ）を内蔵した酸素富化装置6とを用い、 30°C 飽和の水蒸気を含んだ原料空気の乾燥及び酸素富化を行った。

【0023】原料空気は、脱湿装置5の中空糸膜の内側に $6\text{Kg}/\text{cm}^2\text{G}$ の加圧下、 $132.5\text{Nm}^3/\text{h}$ の流速で供給し、また中空糸膜の外側（透過側）に後記の乾燥した窒素富化空気の一部を $31.47\text{Nm}^3/\text{h}$ の流速でライン11を経て供給して、中空糸膜を透過した水蒸気のパージを行いながら、原料空気の乾燥を行い、乾燥され

た空気はライン9を経て、酸素富化装置6の中空糸膜の内側に供給し、酸素を中空糸膜の外側に透過させて酸素富化空気を生成させ、未透過の窒素富化空気は酸素富化装置6からライン10を経て、その一部を前記水蒸気のパージに使用し、残部の窒素富化空気はライン12から系外に排出させた。ライン13からは、大気圧露点マイナス 14°C （ 0.19% ）の乾燥した酸素富化空気（酸素濃度 43.5% ）が、 $24.32\text{Nm}^3/\text{h}$ で回収された。

【0024】比較例1

実施例1の脱湿装置5に代えて、空冷式冷凍除湿機を用いたほかは、実施例1と同様の条件で酸素富化を行った。その結果、大気圧露点マイナス 6°C （ 0.93% ）の乾燥した酸素富化空気（酸素濃度 43.5% ）が、 $24.38\text{Nm}^3/\text{h}$ で回収された。この際空冷式冷凍除湿機を駆動させるのに毎時 0.5KW の電力を消費した。

【0025】比較例2

原料空気の乾燥において水蒸気のパージに実施例1の窒素富化空気を使用する代わりに、脱湿装置5からとりだされた乾燥空気の一部を $31.47\text{Nm}^3/\text{h}$ の流速で脱湿装置5の中空糸膜の外側に供給したほかは、実施例1と同様の条件で酸素富化を行った。その結果、大気圧露点マイナス 14°C （ 0.19% ）の乾燥した酸素富化空気（酸素濃度 43.5% ）が、 $18.53\text{Nm}^3/\text{h}$ で回収された。

【0026】

【発明の効果】本願発明は、分離膜を用いた脱湿装置及び酸素富化装置が巧みに有機的に組み合わせられ、酸素富化装置から回収される乾燥した窒素等の富化気体を、脱湿装置での原料気体中の水分の除去に有効利用する方法であるため、特別の動力源を必要とせず、また乾燥された酸素富化気体の収量を低下させることなく、コンパクトな装置で効率よく、酸素富化気体を製造することができる。

【0027】

【図面の簡単な説明】

【図1】は本願発明の酸素富化気体の製造法を実施するための工程を例示する概略図。

【符号の説明】

5 脱湿装置

6 酸素富化装置

